

Karbamiddal érintkező montmorillonitok vizsgálata.

I. Karbamid-oldatokkal érintkezésbe hozott montmorillonitok vizsgálata

LIBOR OSZKÁR és K. GRÁBER LEA

ELTE Kémiai Technológiai Tanszék, Budapest

Organikus anyagokkal érintkezésbe hozott különféle agyagásványok viselkedését már sokan tanulmányozták [6, 14, 16, 24, 26, 30]. A vizsgálatok egy részét alkotják azok, melyek a montmorillonit-típusú három rétegösszletű, duzzadóképes rétegszilikátokkal kapcsolatosak. Több közlemény foglalkozik montmorillonitok duzzadásával vizes [8, 11, 23, 29, 39, 40] és organikus közegben egyaránt [3, 9, 12, 14, 19, 20, 22, 47]. Vizsgálták már több vonatkozásban nitrogén-tartalmú vegyületekkel érintkezésbe hozott rétegszilikátok tulajdonságait is [1, 2, 5, 13, 14, 16, 17, 18, 21, 31, 38, 41, 47, 49].

Sokan tanulmányozták különféle organikus vegyületek reakcióit montmorillonitokkal az agyagásvány kristályrácsának duzzadása, valamint az organikus molekulák rácsba épülése vonatkozásában is. GREENLAND és munkatársai [14] a montmorillonit rács-duzzadását tanulmányozták a vízben oldott alkilammónium ionok hatására. EMERSON [9] alifás polimerekkel hozott érintkezésbe Ca-, és Na-montmorillonitokat. Vizsgálatai alapján kiderült, hogy a polimerek beépülését a kristályrácsba jelentősen befolyásolja a rácsban levő kationok minősége.

E vizsgálatok egyik területe az, amely a szerves amid-típusú vegyületekkel érintkező agyagásványok tulajdonságaival kapcsolatos. TAHOUN és MORTLAND [45, 46] a montmorillonit különféle amidokkal képzett komplexeit vizsgálták.

Több közlemény is foglalkozik karbamiddal érintkezésbe hozott szilikátok viselkedésével. WEISS [50] megállapította, hogy a kaolinit a vizes karbamid oldatból a hőmérséklettől és az érintkezési időtől függően különféle mennyiségben kötött meg karbamidot. WADA [48] azt tanulmányozta, hogy a karbamid molekula milyen körülmények között hatol be a montmorillonit kristályrácsba. SHIGA [43] különféle kationmontmorillonitok karbamiddal és származékaival képezett komplexeit, MORTLAND [33] pedig infravörös abszorpciós spektrumaik alapján a karbamid-montmorillonit komplexek szerkezetét vizsgálta.

A karbamiddal érintkező agyagásványok viselkedésének megismerése elméleti vonatkozások mellett gyakorlati szempontból is jelentőséggel bír [7, 15, 42, 53, 54]. Ezért végeztük e közleményben leírt vizsgálatainkat. Ezek során különböző töménységű karbamid oldatokkal hoztunk érintkezésbe Magyarországon található (Istenmezeje) bentonitból készített homoionos Na-, H-, NH_4 -, montmorillonitokat és vizsgáltuk az agyagásvány duzzadását és a karbamid felvételét.

Anyagok és módszerek

Na-montmorillonit (NaM)

Kísérleteinkhez istenmezejei bentonitból elkülönített montmorillonitot használtunk. A bányaalapotú 14% nedvességtartalmú nyersanyagot súlyára számítva 8% vízmentes szódával összeőröltük, keverés közben vízzel pépesítettük. A pépet, mely 5,14% szódát is tartalmazott, vízfürdőn szárazra pároltuk, majd a bepárolt anyagot vízben szuszpendáltuk és homogenizáltuk. 15 órás állás után a szuszpenzió ki nem ülepedett részét percenként 3000 fordulattal 20 percig centrifugáltuk. A centrifugálás után maradt oldatot elöntöttük. A centrifugált üledék gélserű felső frakcióját vízfürdőn, majd 105 °C-os termosztátban megszáritottuk és porrá őröltük.

A NaM „S” értéke Schachtschabel szerint 76,44 meq/100 g. A kristályrács d_{001} bázislap-távolsága a bázis-reflexió csúcsmagasságának röntgen diffrakciós mérése alapján 12,60 Å. A további kation-montmorillonitokat az így előkészített anyagból állítottuk elő.

H-montmorillonit (HM)

100,0 g NaM-ot 2 órán át rázattuk 500 ml 5%-os sósav oldattal. A keletkezett szuszpenziót centrifugáltuk. Az üledék fölötti oldatot elöntöttük, majd az üledéket újabb 500 ml 5%-os sósavval 8 órán át rázattuk. Ezt a műveletet 3 órás rázatási idővel megismételtük. A centrifugálásnál nyert üledéket desztillált vízzel klorid mentesre mostuk oly módon, hogy minden mosásnál 500—500 ml desztillált vízben az üledéket szuszpendáltuk és 30 perc ráztatás után centrifugáltuk. A mosást hatszor ismételtük. Az utolsó centrifugálási maradékot vízfürdőn bepároltuk, majd 105 °C-on szárítottuk és megőröltük.

A kristályrács d_{001} bázislap-távolsága 14,04 Å.

NH₄-montmorillonit (NH₄M)

350 g NaM-hoz részletekben 3,0 l desztillált vizet öntöttünk keverés közben. A keletkezett szuszpenzióhoz annyi ammóniumkloridot adtunk, hogy az így előállított oldat ammónium-kloridra nézve 1 mólos legyen [40]. A szuszpenziót 4 órán át kevertettük, majd centrifugáltuk. A centrifugálási üledéket 1,5 l frissen készített 1 mólos ammónium-klorid oldattal elegyítettük, 4 órán át kevertettük és centrifugáltuk. A centrifugálási üledéket kloridmentesre mostuk úgy, hogy nyolc egymást követő lépésben egyenként 1,5 l desztillált vízzel felszuszpendáltuk és 30 perces keverés után centrifugáltuk. A kimosott gél vízfürdőn szárazra pároltuk, 105 °C-os szárítószekrényben megszáritottuk, majd megőröltük.

A kristályrács d_{001} bázislap-távolsága 13,85 Å volt.

Dializált Na-montmorillonit (DNaM)

A fentiekben elkészített NaM-ot nagy szóda tartalma (5,14%) miatt vízzel dializáltuk. A dializálást 50 literes zománcozott edénybe függesztett, szűrővásznonból varrt zsákon végeztük. A dializáló zsákon kívül és belül levő folyadékot külön-külön kevertettük. 800 g légszáraz NaM porhoz fokozatosan — az

agyagásvány duzzadását megvárva, 10 liter desztillált vizet adtunk, majd a szuszpenziót homogenizálás után a dializáló zsákjába öntöttük. A dializáló zsákot 25 liter desztillált vízbe merítettük, és mind a szuszpenziót, mind az azt körülvevő vizet 8 órán át kevertettük. 16 óra állás után a dializált oldat lúgos-ságát meghatároztuk, az oldatot elöntöttük és friss desztillált vízzel pótoltuk. A továbbiakban ezt a műveletet addig ismételtük, míg a dializáló oldat sósav fogyasztása csekély mértékben változott. Ezután a zsákban visszamaradt dializált NaM szuszpenziót 3000 ford/perc forgási sebességgel centrifugáltuk, majd meghatároztuk a centrifugált üledék karbonáttartalmát és az oldat lúgos-ságát. A dializált 105 C°-on megszáritott NaM szódatartalma 0,25 %-ra csökkent. Az így előállított anyagot DNaM-el jelöljük.

Karbamid

Szemcsézett, műtrágyaként forgalomba kerülő kereskedelmi termék. Kjeldahl N tartalom alapján a karbamid tartalma 99,84 %, olvadáspont: 132—133 C°. Röntgen diffrakciós mérés szerint az anyag ASTM rendszer csak a karbamidra jellemző vonalait adja.

Kísérletek NaM-, DNaM-, HM-, és NH₄M-al

Vizsgálatainkhoz a légszáraz montmorillonitokból 50—50 cg-ot mértünk kémcsövekbe és 20—20 ml különböző töménységű karbamid oldatot öntöttünk hozzá, erősen összeráztuk és 30 C°-os termosztátba helyeztük. A továbbiakban a keletkezett szuszpenziókat állandóan 30 C°-on tartottuk és különböző idő-pontokban egyrészt lineáris fázishatárméréssel a duzzasztást, másrészt az oldatok törésmutatóinak mérésével a karbamid oldatok töménységét határoztuk meg. A vizsgálatokat mintegy 18 hónapon keresztül végeztük.

Minden duzzadás mérés után a folyadékkal érintkező géleket összeráztuk, majd a következő észlelésig állni hagytuk. A görbéken feltüntetett észlelési pontok mindegyike tehát egyben egy-egy ilyen művelet megismétlését is jelenti. A duzzadás-mérésekkel párhuzamosan észleltük a rendszer reológiai állapotában bekövetkező változásokat is.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokhoz használt géleket szobahőmérsékleten, vacuumban CaCl₂ fölött megszáritottuk, elporítottuk. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Cu/Ni katódot alkalmazva Philips Mikro 111 Typ. röntgen-diffraktométerrel végeztük.

A vizsgálatok adatainak ismertetése

A kísérletek kiindulási adatait az 1., 2. és 3. táblázatok tartalmazzák. Az 1., 2. és 3. ábrán tüntettük fel a különféle kation-montmorillonitok duzzadását desztillált vízben és tömény (572 g/l; továbbiakban „tömény”) vizes karbamid oldatban. A görbék-ből látható, hogy a montmorillonitok duzzadása a vízben oldott karbamid hatására megnőtt és a duzzadás mértéke a homoionos montmorillonitok kationjainak minőségétől függ. A vizsgált kation-montmorillonitok közül a legjobban a Na-, majd az NH₄- és legkevésbé a H-montmorillonit duzzadt (1. ábra A—E görbék). Látható a görbék-ből az is, hogy HM duzzadását a vízben oldott karbamid nem befolyásolta (1. ábra D, E görbék).

1. táblázat

Kísérleti szuszpenziók kezdeti összetétele
I. Vizes oldatok

(1) Kísérlet sor- száma	(2) Kation- montmo- rillonit jele	(3) Karbamid oldat kezdeti tö- ménysége g/l	M ₁	M ₂	(1) Kísérlet sor-száma	(2) Kation- montmo- rillonit jele	(3) Karbamid oldat kezdeti tö- ménysége g/l	M ₁	M ₂
1	NaM	1,15	0,04	39,95	22	HM	10,35	0,41	39,70
2	NaM	1,86	0,05	39,94	23	HM	104,50	4,18	38,90
3	NaM	2,57	0,08	39,91	24	HM	205,60	8,22	33,89
4	NaM	4,69	0,18	39,93	25	HM	306,80	12,27	30,08
5	NaM	4,69	0,18	39,93	26	HM	408,70	16,35	27,89
6	NaM	10,35	0,41	39,70	27	HM	504,20	20,01	25,11
7	NaM	102,30	4,09	36,95	28	HM	572,80	22,91	23,09
					28a	HM	572,80	22,91	23,09
8	NaM	206,30	8,25	35,87	29	HM	573,60	22,94	23,11
9	NaM	305,40	12,51	30,94	30	NH ₄ M	572,80	22,91	23,09
10	NaM	410,10	16,50	27,84	31	NH ₄ M	572,80	22,91	23,09
11	NaM	505,60	22,20	23,07	32	NH ₄ M	572,80	22,91	23,09
12	NaM	572,10	22,88	23,11	33	NH ₄ M	572,80	22,91	23,09
13	NaM	0,0	—	40,00	34	NH ₄ M	0,0	—	40,00
14	NaM	0,0	—	40,00	35	NH ₄ M	572,80	22,91	23,09
15	NaM	0,0	—	40,00	36	NH ₄ M	0,0	—	40,00
16	HM	572,80	21,91	23,09	37	DNaM	0,0	—	40,00
17	HM	0,0	—	40,00	38	DNaM	572,60	22,90	23,82
18	HM	1,15	0,04	39,95	39 ^x	—	572,80	—	—
19	HM	1,86	0,05	39,94	40 ^x	—	572,80	—	—
20	HM	2,57	0,08	39,91	41 ^x	—	0,0	—	—
21	HM	2,57	0,08	39,91					

^x = jelzett kísérletek agyagásványt nem tartalmazó vakpróbák A 40. mintához 69,3 mg és a 41. mintához 68,4 mg Na₂CO₃-ot adtunk.

M₁ = Karbamid g/agyagásvány g

M₂ = Víz g/agyagásvány g

Bemérés 1–38 kísérletnél 0,5–0,5 g kation-montmorillonit

Az NH₄M duzzadása azonban a „tömény” vizes karbamid oldatban a desztillált vízben észlelt duzzadásnak mintegy két és félszerese (1. ábra B–C görbék).

A NaM duzzadása szembevetően a legnagyobb a „tömény” vizes karbamid oldatban. Ez eredeti (légszáraz) térfogatának kb. huszonnyolcszorosára (1. ábra A és 2. ábra A görbék), míg a minimális szódát tartalmazó DNaM ugyanolyan tömény karbamid oldatban eredeti térfogatának csupán tízszeresére duzzadt (2. ábra B görbe). A NaM duzzadása desztillált vízben az agyagásvány nagymérvű peptizációja következtében létrejött diffúz elrendeződés miatt fenti módszerrel nem volt mérhető.

Több közleményben is található utalás a víz jelentőségére a montmorillonitok duzzadásával kapcsolatosan [14, 23, 28, 29]. Megvizsgáltuk ezért e kation-montmorillonitok duzzadását vízmentes és 96 %-os etilalkoholban, valamint ezek karbamiddal telített oldatában is. A duzzadás mértékét a 30 °C-on végzett, hét hónapon át tartó vizsgálat után tartalmazza a 4. táblázat. Az adatokból kitűnik, hogy a különféle kation-montmorillonitok duzzadását alkoholos oldatokban az oldat karbamid tartalma nem befolyásolja lényegesen. Az is látható továbbá, hogy a vizsgált montmorillonitok alkoholos közegben észlelt duzzadása nagyságrendileg kisebb a vizes közegben mért értékhez képest és a

2. táblázat

Kísérleti szuszpenziók kezdeti összetétele
II. Alkoholos oldatok

(1) Kísérlet sorszáma	(2) Kation montmorillonit jelölése	(3) Etilalkohol %	(4) Karbamid oldat kezdeti töménysége ‰	M_1	M_2
42	NH ₄ M	100	0,0	—	31,54
43	NaM	100	0,0	—	31,52
44	HM	100	0,0	—	31,58
45	DNaM	100	0,0	—	31,54
46	NH ₄ M	96	0,0	—	32,16
47	NaM	96	0,0	—	32,16
48	HM	96	0,0	—	32,08
49	DNaM	96	0,0	—	32,18
50	NH ₄ M	100	49,4	1,58	30,54
51	NaM	100	49,4	1,59	30,61
52	HM	100	49,4	1,58	30,56
53	DNaM	100	49,4	1,58	30,56
54	NH ₄ M	96	90,2	3,00	32,34
55	NaM	96	90,2	3,00	32,34
56	HM	96	90,2	3,02	32,40
57	DNaM	96	90,2	3,02	32,40

 M_1 = Karbamid g/agyagásvány g M_2 = víz g/agyagásvány g

Bemérés 42–57 kísérletnél 0,5–0,5 g kation-montmorillonit

duzzadást az agyagásványban levő kicserélhető kationok minősége nem befolyásolja számottevően.

E vizsgálataink során végeztünk megfigyeléseket a NaM és HM duzzadásakor fellépő reológiai változásokkal kapcsolatban is. A rendszer reológiai változásaként a tixotróp állapot megjelenését tekintettük. A HM nem mutatott duzzadást a kísérlet időtartama alatt, tixotrópiát ezért ebben az esetben nem lehetett észlelni. A NaM-ra vonatkozó adatokat a 3. ábra mutatja. E szerint adott hőmérsékleten a NaM tixotróp állapotának eléréséhez szükséges idő a

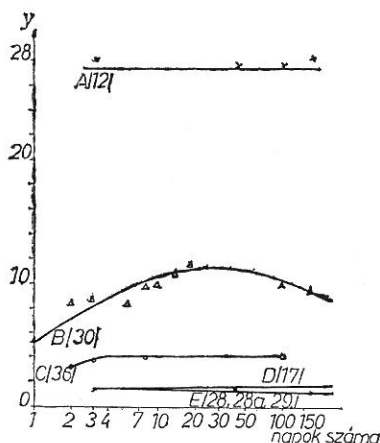
3. táblázat

Vizes karbamid — NaM szuszpenziók kezdeti összetétele

(1) Kísérlet sorszáma	(2) NaM g	(3) Karbamid oldat kezdeti töménysége g/l	M_1	M_2
58	0,29	0,0	—	69,00
59	0,10	0,0	—	200,00
60	0,40	572,1	28,61	28,90
61	0,31	572,1	37,00	37,30
62	0,19	572,1	60,25	60,90
63	0,10	572,1	114,42	115,58

 M_1 = Karbamid g/agyagásvány g M_2 = víz g/agyagásvány g

vele érintkező vizes karbamid oldat töménységének függvénye. Látható az is, hogy 40% fölötti koncentrációjú vizes karbamid oldatok a tixotróp állapotot már hét nap után elérik. Ennél hígabb oldatok esetében azonban ez az idő exponenciálisan növekszik. Néhány tized-százalékos karbamid oldatban a tixotróp állapot csak százhetven nap után jött létre.

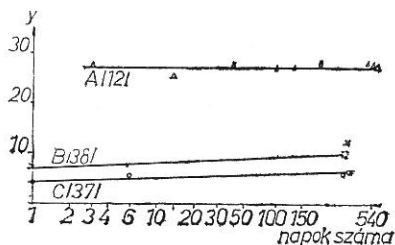


1. ábra

Kation-montmorillonitok duzzadása. (y = a duzzasztott gél térfogata a gél eredeti térfogatát 1-nek véve). A görbét jelző betű után zárójelben tett szám a kísérlet jelzése, lásd 1—3. táblázat

Vizsgálataink kiterjedtek a NaM, DNaM, HM, NH_4M -al érintkező különféle vizes karbamid oldatok töménység változásának mérésére is. Az oldatok koncentráció-változásait törésmutató mérés alapján határoztuk meg. A karbamid víz hatására bekövetkező esetleges bomlását (pl. hidrolízis) a kísérletben azonos körülmények közé helyezett montmorillonitot nem tartalmazó vizes karbamid oldatokkal ellenőriztük.

A 4. ábrán tüntettük fel a kation-montmorillonitokkal (NaM, HM, NH_4M) érintkező desztillált víz, „tömény” vizes karbamid oldat, valamint montmorillonitot nem tartalmazó „tömény” karbamid oldat és szódát tartalmazó



2. ábra

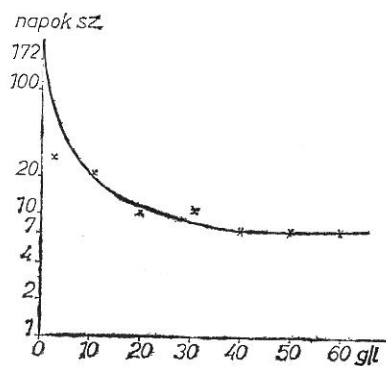
Dializált és nem dializált Na-montmorillonit duzzadása. (y = a duzzasztott gél térfogat a gél eredeti térfogatát 1-nek véve)

4. táblázat

Kation-montmorillonitok duzzadása etilalkoholban 7 hónap után

(1) Etil- alkohol töménység %-ban	(2) Kezdeti karbamid koncentráció g/kg oldat	(3) Duzzadás mértéke az eredetigéltérfogat %-ában			
		NH ₄ M	NaM	DNaM	HM
100	0,0	27	67	42	— 33
96	0,0	68	100	33	8
100	49,4	55	83	42	17
96	90,2	65	133	42	58

„tömény” karbamid oldat törésmutatóinak változását az idő függvényében. A görbék közül látható, hogy a karbamidot nem tartalmazó, NH₄M-al érintkező oldat (4. ábra E görbe) törésmutatója nem változott, a NaM esetében (4. ábra B. görbe) jelentősebb változás volt tapasztalható. Ezt a változást feltehetően a NaM-ban jelenlevő nagy mennyiségű szóda kioldódása okozta.



3. ábra

Na-montmorillonit tixotróppá válásának ideje a karbamid koncentráció függvényében
Vízszintes tengely: karbamid oldat töménysége, g/l

A „tömény” karbamid oldatokkal érintkező kation-montmorillonitok mindegyike esetében eltérés volt tapasztalható a kiindulási oldat törésmutatójához képest (4. ábra A, C, D. görbék). Ez az eltérés nem a karbamid bomlásából származott, a vakpróba (4. ábra H. görbe) ugyanis nem mutatott törésmutató változást.

A különféle kation-montmorillonitokkal érintkező tömény karbamid oldatok törésmutatóinak változása eltér egymástól. Ez az eltérés a kationok szerepére utal. A HM és NH₄M esetében a törésmutató mérés alapján következtethető karbamid megkötődés észlelhető (4. ábra C, D görbék). A NaM esetében viszont a kezdeti megkötődés után először látszólagos deszorpció majd ismét adszorpció is következik be (4. ábra A görbe). Ez a kezdeti törésmutató növekedés abból származik, hogy kezdetben a NaM szódatartalma gyorsan

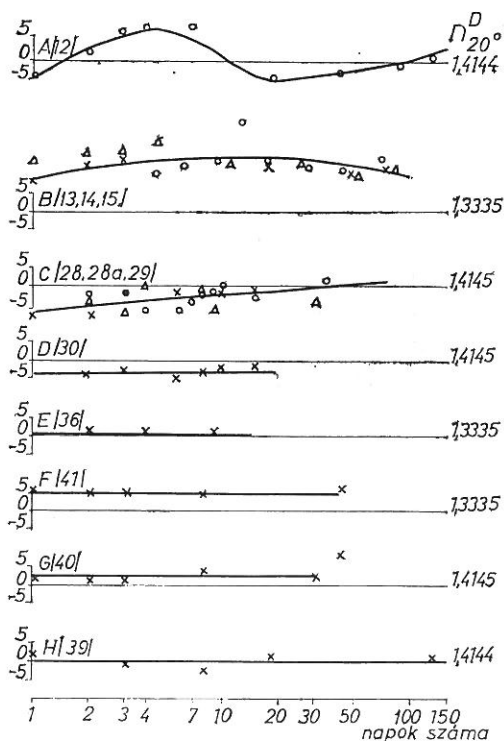
kioldódott, ezt követte az agyagásvány karbamid felvétele és az egyensúly kialakulása (4. ábra B görbe).

A vizsgálatok eredményei azt is mutatják, hogy a rendszerben levő karbamidnak is van szerepe a törésmutató változásában (4. ábra A, B görbék).

Az 5. ábrán tüntettük fel azokat a mérési adatokat, melyeket akkor kaptunk, amikor különböző töménységű karbamid oldatokkal hoztunk érintkezésbe azonos mennyiségű NaM-ot. A görbékéből kitűnik, hogy az oldatok törésmutatóinak változása függ a kiindulási oldatok karbamid koncentrációjától.

Olyan kísérleteket is végeztünk, amikor különböző mennyiségű NaM érintkezett a „tömény” karbamid oldattal. E kísérletre vonatkozó adatokat tartalmazza a 6. ábra. Látható ebből, hogy az oldatok törésmutatóiban a 30 eg-ot meghaladó NaM esetében (6. ábra C görbe) már változás volt észlelhető. Ez a változás erősödött a NaM mennyiségének a növekedésével (6. ábra A, B görbék).

A kation-montmorillonitokkal érintkező oldatok törésmutatóinak változásából nem lehet kizárólagosan az oldatok karbamid koncentrációjának változására következtetni. A törésmutató változását ugyanis egyéb tényezők

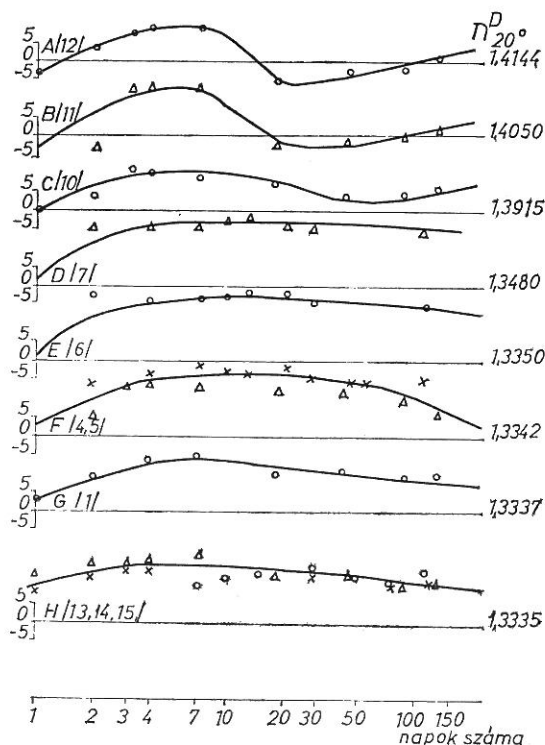


4. ábra

Kation montmorillonitokkal érintkező oldatok törésmutatójának változása az időben. (Az egyes kísérletekben szereplő egyenesek jelentik az egyes oldatok kezdeti törésmutató értékét). A függőleges tengely: eltérés a kiindulási törésmutató értéktől 10^{-4} . A görbét jelző betű után zárójelbe tett szám a kísérlet jelzése, lásd 1—3. táblázat

is befolyásolhatják. Ilyenek pl. az oldatba kerülő egyéb ionok: Na^+ , CO_3^{2-} , valamint a karbamid esetleges nem egyforma bomlása a két különböző fázisban. Megvizsgáltuk ezért a továbbiakban — Kjeldahl N meghatározás alapján — néhány esetben azt is, hogyan oszlik meg a nitrogén tartalom az agyag-ásvány gél és a vele érintkező oldat között. Erre vonatkozó adatokat tartalmazza az 5. táblázat. Ebből kitűnik, hogy a megvizsgált NaM, HM és NH_4M -ok mindegyike esetében az agyagásványokkal érintkező karbamid oldatok töménységének növekedésével növekszik a gél karbamid tartalma (5. tábl. 12. 17. oszlop). Ugyanakkor a gélben levő víztartalom mennyisége a 10%-os karbamid koncentrációnál a legnagyobb a megvizsgált esetekben (5. tábl. 14. oszlop).

A táblázat adataiból az is kiderül, hogy az agyagásvány rácsához kötött kationok is befolyásolják a karbamid megoszlását a kation-montmorillonit-gél és a vele érintkező oldat között (5. tábl. 12/13. 17/20. oszlop). A megvizsgált kation-montmorillonitok közül a víz—karbamid arány a gél és a vele érintkező oldat között csak a 10%-os vizes karbamid oldattal érintkezésbe hozott NaM esetében mutatott jelentős eltérést (5. tábl. 22/23. oszlop). Ekkor a karbamid töménység a gélben a géllal érintkező oldathoz képest mintegy felére csökkent. A táblázat adatai azt is mutatják, hogy a gélesedés mértéke (a gél súlya) a következő sorrend szerint változott $\text{NaM} > \text{NH}_4\text{M} > \text{HM}$ (5. tábl. 10. oszlop).



5. ábra

Na-montmorillonittal érintkező karbamid oldatok törésmutatójának változása az időben. Jelzéseket lásd 4. ábrán

5. táblázat

A karbamid megoszlása a kation-montmorillonit gél és a vele érintkező oldat között

(1) A kísérlet sorszáma	11	7	14	27	23	17	35	34
(2) Karbamid oldat kezdeti töménysége g/l	506	102	0,0	504	105	0,0	573	0,0
(3) Duzzadás ideje, nap	244	548	259	122	365	259	92	92
(4) Agyagásvány jele	NaM	NaM	NaM	HM	HM	HM	NH ₄ M	NH ₄ M
A) Bevitt anyagok (g)								
(5) Kation-montmorillonit	0,49	0,50	0,50	0,51	0,52	0,50	0,50	0,51
(6) Oldat össz-súly	22,64	20,53	20,00	22,62	20,54	20,00	23,00	20,00
(7) Oldatban a karbamid	10,11	2,04	—	10,84	2,09	—	11,46	—
(8) Oldatban a víz súlya	12,53	18,49	20,00	11,78	18,45	20,05	11,54	20,00
(9) Víz—karbamid arány	1,24	9,06	—	1,08	8,84	—	1,01	—
B) Feldolgozás után (g ill. %)								
(10) Gél súlya	7,63	5,75	2,86	1,99	2,21	1,54	6,80	2,11
(11) Oldat súlya	10,97	11,85	13,13	19,97	13,28	18,09	13,28	16,96
(12) Karbamid súlya a gélben	3,34	0,29	—	0,72	0,24	—	3,25	—
(13) Karbamid súlya az oldatban	5,01	1,19	—	8,94	1,72	—	6,90	—
(14) Víz súlya a gélben	3,80	4,96	2,36	0,76	1,45	1,04	3,05	1,60
(15) Víz súlya az oldatban	5,96	10,66	13,13	11,03	11,56	18,09	6,38	16,96
(16) Kation-montmorillonit súlya a gélben	0,49	0,50	0,50	0,51	0,52	0,50	0,50	0,51
(17) Karbamid % a gélben	43,7	5,1	—	36,2	10,9	—	47,8	—
(18) Víz % a gélben	49,8	86,2	82,6	38,2	65,5	67,6	44,9	75,9
(19) Kation-montmorillonit % a gélben	6,5	8,7	17,4	25,6	23,5	32,4	7,3	24,1
(20) Karbamid % az oldatban	45,8	10,1	—	44,8	13,0	—	51,8	—
(21) Víz % az oldatban	54,2	89,9	100	55,2	87,0	100	48,2	100
(22) Víz—karbamid arány a gélben	1,14	17,10	—	1,05	6,05	—	0,94	—
(23) Víz—karbamid arány az oldatban	1,19	8,95	—	1,24	6,70	—	0,93	—

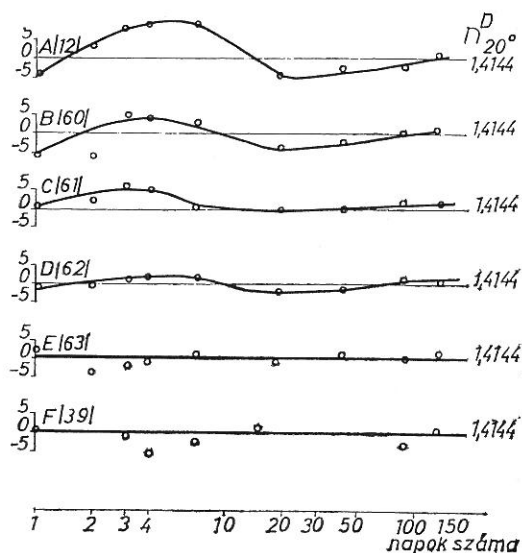
(24) Megjegyzés: Az anyagmérlegben észlelhető hiányokat az egyes észlelésekkor kivett minták okozzák

Röntgendiffrakciós bázisreflexió méréseket végeztünk annak eldöntésére, hogy a vizes karbamid oldatokkal érintkező kation-montmorillonitok duzzadása összefüggésben áll-e a karbamid molekulák esetleges beépülésével az

6. táblázat

Vizes karbamid oldatban duzzasztott montmorillonitok bázislap távolságának (d_{001}) változásai

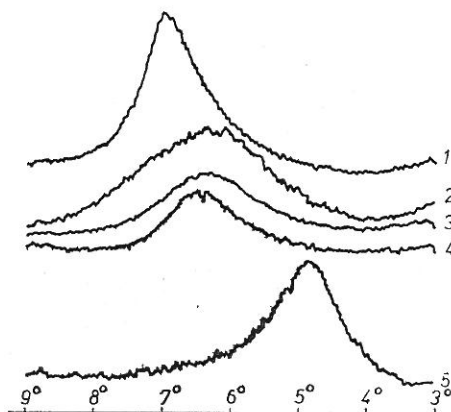
(1) Kation montmorillonit jele	(2) Eredeti d_{001} Å	(3) Vizes karbamid oldatban duzzasztott d_{001} Å	(4) d_{001} változás Å
NaM	12,59	18,22	5,63
HM	14,04	13,51	—0,53



6. ábra

Na-montmorillonittal érintkező karbamid oldatok törésmutatójának változása az időben. (Karbamid oldatok kiindulási töménysége 572,0 g/l ennek az oldatnak a törésmutatója $n_{20}^D = 1,4144$). Jelzéseket lásd 4. ábra

agyagásvány kristályrácsába. A vizsgálatokban a kb. 10%-os töménységű vizes karbamid oldatokban duzzasztott NaM és HM géljeit használtuk (1. táblázat 7., 23. minták). A kapott adatokat a 7. ábra, ill. 6. táblázat tartalmazza. Látható,



7. ábra

Kation-montmorillonitok röntgendiffrakciós képe. 1. Eredeti Na-montmorillonit, bázis reflexió csúcs magasság alapján a bázislap d_{001} 12,60 Å. 2. Eredeti NH_4 -montmorillonit, $d_{001} = 13,86$ Å. 3. Eredeti H-montmorillonit $d_{001} = 14,04$ Å. 4. A 23. sz. kísérlet H-montmorillonit, mely előzőleg 10%-os karbamid oldatban duzzadt, $d_{001} = 13,51$ Å. 5. A 7. sz. kísérlet Na-montmorillonit, mely előzőleg 10%-os karbamid oldatban duzzadt, $d_{001} = 18,22$ Å

hogy a NaM esetében a bázis reflexió 5,63 Å-el növekedett, a HM esetében azonban közel azonos maradt.

Következtetések

Vizsgálataink szerint a vizes karbamid oldatokkal érintkezésbe hozott Na-, NH_4 -, és H-montmorillonitok (NaM, DNaM, HM, NH_4M) duzzadását a vízben oldott karbamid a kristályrácsban levő kicserélhető kationok minőségétől függően különböző mértékben megnövelte. Látható volt az is, hogy a kation-montmorillonit szuszpenziók reológiai tulajdonságaira is, hatással volt a vízben oldott karbamid mennyisége a rács kicserélhető kationjainak minőségétől függően.

A montmorillonitok víz hatására bekövetkező duzzadását a kristályrács rétegek közötti kationjainak hidratációja, a felületi töltéssűrűség [23, 37], valamint a rendszer ozmótikus tulajdonsága [10] befolyásolják. ROWELL [39] elektroliotok töménységének, valamint a Na- és Ca-ionokat tartalmazó oldat-elegyeknek a montmorillonit duzzadására gyakorolt hatását vizsgálta és az eredményei szintén összhangban vannak a fenti megállapításokkal.

EMERSON [9] szerint minél nagyobb a montmorillonit rács kicserélhető kationjainak a töltése, annál több szerves molekulát képes megkötni. SHIGA [43] vizes karbamid oldattal érintkező kation-montmorillonitokkal végzett vizsgálatai alapján megállapította, hogy az egyvegyértékű (K^- , NH_4^-) kation-montmorillonitok karbamid megkötőképessége kisebb mint a többértékű kation-montmorillonitoké.

A montmorillonit rács kicserélhető kationjainak a szerepét a rács duzzadása, valamint karbamid-megkötőképessége vonatkozásában bizonyára e katio-

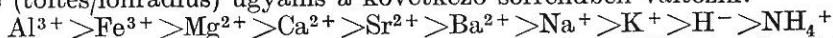
7. táblázat

Kationok töltéssűrűségei és hidratációshője Landolt és Börnstein [25], Náray-Szabó [36], valamint Bernal és Fowler [4] adatai alapján

(1) Ion neve	v/r [25]	(2) Szorosabban kötött vízmolekulák száma [36]	(3) Hidratációs hő kcal/g ion [4]
Al^{3+}	5,26		1149
Fe^{3+}	4,76		1185
Fe^{2+}	2,70		500
Mg^{2+}	2,57	10	490
Ca^{2+}	1,89	7	410
Sr^{2+}	2,64		376
Ba^{2+}	1,40	6	346
Li^+	1,43	5	136
H_3O^+			130
Na^+	1,02	4	114
K^+	0,77	2	94
Rb^+	0,67		87
NH_4^+	0,70		87
H^-	0,70		
Cs^+		1	80

v = ionok töltése
 r = ion rádius Å-ban

nok hidratációs képességében is kell keresni [37]. A kationok relatív töltéssűrűsége (töltés/ionrádiusz) ugyanis a következő sorrendben változik:



(7. táblázat). A táblázatból az is kitűnik, hogy a K^{+} , H^{-} , és NH_4^{+} ionok töltéssűrűsége a legkisebb és közel azonos értékű. A töltéssűrűség pedig jelentősen befolyásolja az ionok hidratációjának mértékét. Látható továbbá, hogy a kis relatív töltéssűrűségű ionok (K^{+} , H^{-} , NH_4^{+}) hidratációs hője, illetve az általuk szorosabb kötésben levő vízmolekulák száma a legkisebb.

A H^{-} , NH_4^{-} montmorillonitok általunk és SHIGA [43] által is tapasztalt kisebb mérvű duzzadása, valamint karbamid megkötő-képessége tehát feltehetően jórészt a H^{-} és NH_4^{+} ionok alacsony értékű relatív töltéssűrűségével párosuló kisebb hidratációs készségével kapcsolatos.

A N-tartalmú vegyületek beépülése a montmorillonit rácsba MORTLAND [34] vizsgálatai szerint jelentősen függ a rácsban levő víz mennyiségétől. Ezt igazolták egyébként MORTLAND és munkatársainak az NH_3 [32], SWOBODA és KUNZE a piridin [44], TAHOUN és MORTLAND amidok [45], valamint MORTLAND karbamid vonatkozásában [33] kapott eredményei is. MORTLAND azt is kimutatta, hogy a légszáraz montmorillonitokban levő víz protonátadó-képessége a rács kicserélhető kationjainak minőségétől függően nagyobb mint a szabadon levő H_3O^{+} ioné [35].

A víz jelentős szerepét igazolják a vizes karbamid oldattal érintkező montmorillonitok duzzadása vonatkozásában azok az eredmények is, melyeket a montmorillonitokkal érintkezésbe hozott alkoholos karbamid oldatok esetében kaptunk. Ekkor ugyanis — mivel a rács kicserélhető kationjainak hidratációja nem vált lehetővé — a kationok minőségétől függetlenül a légszáraz montmorillonitoknak igen csekély duzzadása következett be.

MAMY [27, 28] valamint KERNS [23] vizsgálatai szerint a montmorillonit rács kicserélhető kationjainak különféle hidratációja következtében a kristályrács d_{001} bázislapjának távolsága a felvett víz mennyiségétől függően különböző. A karbamid molekularácsba épülésének lehetőségében feltehetően tehát az is szerepet játszik, milyen mértékben tud a vizes karbamid oldattal érintkező légszáraz kation-montmorillonit a víz beépülése következtében előduzzadni. A karbamid molekula diffúzióját a rácsba, majd a kristályrácsba épülését bizonyára csak a vízzel megfelelő mértékben előduzzadt rács teszi lehetővé. YARIV és munkatársai [52] anilin szorpcióját vizsgálva montmorilloniton is azt tapasztalták, hogy a víz távollétében nem jött létre szorpció.

A karbamid molekula átmérője az atomok WELLS [51] által közölt kötéstávolságainak összeadása alapján 3,656 Å. WELLS mérései szerint ugyanis a karbamid molekula planárisan helyezkedik el és a N—H kötések vegyértékszöge a proton mágneses-magrezonancia mérések alapján 120°. LANDOLT és BÖRNSTEIN [25] adatai szerint a karbamid kristály elemi celláját két molekula karbamid építi fel. Az elemi cella „a” és „b” koordinátái a kristályrácsban egyaránt 5,67 Å méretűek.

A kísérleteinkhez használt vácuumban kalciumklorid fölött szárított karbamidot tartalmazó Na-montmorillonit rács d_{001} bázislapjának távolsága 5,62 Å-el növekedett az azonos módon szárított Na-montmorillonit bázislap távolságához képest. Ez a növekedés, mint látható, megegyezik a karbamid kristály elemi cellájának „a” és „b” koordináta méretével. A NaM-ba épült karbamid tehát a gél szárítása után a Na-montmorillonit rácsában kikristályosodott és a montmorillonit kristály bázislapja között egy elemi kristálycellából

álló karbamid kristály keletkezett. Ez c tengelyével a montmorillonit rács c tengelyére merőlegesen helyezkedik el.

Ezúton mondunk köszönetet Göncziné Ujvárosy Franciskának és Döbrentey Lajosnénak a munkában való közreműködésükért, valamint Bárdossy György tudományos munkatársnak a röntgendiffrakciós vizsgálatok elvégzéséért.

Összefoglalás

Különböző töménységű karbamid oldattal érintkező magyar (istenmezejei) bentonitból előállított Na-, H- és NH_4 -montmorillonitok viselkedését vizsgáltuk.

Megállapítottuk, hogy a vizes karbamid oldatokkal érintkező montmorillonitok duzzadásának mértékét, valamint a karbamid molekula beépülését a montmorillonit kristályrácsába a kicserélhető kationok minősége befolyásolja. A kationok hatása feltehetően a relatív töltéssűrűségükkel párosuló különböző mérvű hidratációjukkal kapcsolatos.

A Na-montmorillonit rácsába 2 molekularéteg karbamid kötődött. A gél beszárítása után az agyagásvány rácsába kikristályosodott a karbamid, amely egy elemi kristálycella rétegben helyezkedik el a Na-montmorillonit d_{001} bázislapjai között. A karbamid kristály c tengelye merőleges a montmorillonit rács c tengelyére.

Étilalkoholos karbamid oldatokban a vizsgált kation-montmorillonitok csekély mértékben duzzadtak, melyet a kicserélhető kationok minősége alig befolyásolt. Ezek az adatok is igazolják a víz jelentőségét a montmorillonit duzzadásában.

Irodalom

- [1] BARRER, R. M. & PERRY, G. S.: Sorption of mixtures and selectivity in alkylammonium montmorillonites. I. Mono-methylammonium bentonite. *J. Chem. Soc.* 842—849. 1961.
- [2] BARRER, R. M. & DICKS, L. W. R.: Chemistry of soil minerals. IV. Synthetic alkylammonium montmorillonites and hectorites. *J. Chem. Soc. A.* 1523—1529. 1967.
- [3] BARSHAD, I.: Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **16**. 176—182. 1952.
- [4] BERNAL, J. D., & FOWLER, R. H.: A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.* **1**. 515—548. 1933.
- [5] BODENHEIMER, W., KIRSON, B. & YARIV, SH.: Organometallic clay complexes. *Israel J. Chem.* **1**. 69—78. 1963.
- [6] CHAKRAVARTI, S. K.: Base exchange properties and organophilic characteristics of organic derivatives of clay minerals and their mixtures. *J. Indian Soc. Soil Sci.* **7**. 27—35. 1959.
- [7] CONYERS, E. S.: Release of potassium from soils and clays by plant and chemical extractions and the effect on clay mineral structure. *Diss. Abstr. B* **27**. (6) 1669. 1966.
- [8] EMERSON, W. W.: The swelling of Ca-montmorillonite due to water absorption 2. Water uptake in the liquid phase. *J. Soil Sci.* **13**. 40—45. 1962.
- [9] EMERSON, W. W.: The effect of polymers on the swelling of montmorillonite. *J. Soil Sci.* **14**. 52—63. 1963.
- [10] FINK, D. H., RICH, C. J. & THOMAS, G. W.: Determination of internal surface area, external water, and amount of montmorillonite in clay—water systems. *Soil Sci.* **105**. 71—77. 1968.
- [11] GORODNOV, V. D. & ADEL, I. B.: Nabuhanie modifizirovannykh bentonitov. *Fizika i Gidronamika Neftjánnovo Plashta.* **57**. 185—188. 1966.

- [12] GRANQUIST, W. T. & MCATEE, J. L., Jr.: The gelation of hydrocarbons by montmorillonite organic complexes. *J. Colloid Sci.* **18**. 409—420. 1963.
- [13] GREENE-KELLY, R.: Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite. II. Packing studies with pyridine. *Trans. Farad. Soc.* **51**. 425—30. 1955.
- [14] GREENLAND, D. J., QUIRK, J. P. & THENG, B. K. G.: Influence of increasing proportions of exchangeable alkylammonium ions on the swelling of calcium montmorillonite in water. *J. Colloid Sci.* **19**. 837—40. 1964.
- [15] GREENLAND, D. J.: Interaction between clays and organic compounds in soil II. Adsorption of soil organic compounds and its effect on soil properties. *Soils Fertil.* **28**. 521—532. 1965.
- [16] GREENLAND, D. J., LABY, R. H. & QUIRK, J. P.: Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite I. Cation exchange and proton transfer. *Trans. Farad. Soc.* **61**. 2013—23. 1965.
- [17] GREENLAND, D. J., LABY, R. H. & QUIRK, J. P.: Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite II. Physical adsorption. *Trans. Farad. Soc.* **61**. 2024—2035. 1965.
- [18] GUTIÉRREZ, R. E., SANTOS, M. A. & RODRIGUEZ, G. A.: Complejos interlaminares de montmorillonita con sustancias orgánicas nitrogenadas constitución y propiedades magnéticas. *An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B-Quim.* **63**. 585—598. 1967.
- [19] HAZART, J. P. & WEY, R.: Étude cinétique du gonflement de la montmorillonite en présence d'éthylène glycol au moyen de la diffraction X. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.* **18**. 191—216. 1965.
- [20] HILTNER, P. A.: Swelling of alkyl-ammonium montmorillonites. *Diss. Abs. B* **28**. (5) 1881. 1967.
- [21] HOPPE, G. & LANDGRAF, K. F.: Zur Lichtbrechung von Montmorillonit mit organischen Zwischenschichten. *Naturwissenschaften.* **53**. 104—105. 1966.
- [22] JORDAN, J. W.: Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Colloid Chem.* **53**. 294—306. 1949.
- [23] KERNS, R. R., JR.: Structural charge site influence on the interlayer properties of expandable three-layer clay minerals. *Diss. Abstr. B.* **27**. 1230. 1966.
- [24] LAFFER, B. G., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P.: Hysteresis in the crystalline swelling of montmorillonite. *Clay Miner.* **6**. 311—321. 1966.
- [25] LANDOLT, H. & BÖRNSTEIN, R.: *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.* 6. Aufl. Bd. I/4. Springer. Berlin. 1955.
- [26] LAW, J. P. JR., BLOODWORTH, M. E. & RUNKLES, J. R.: Reactions of surfactants with montmorillonitic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**. 327—32. 1966.
- [27] MAMY, J. M. & WYART, J. M.: Recherches sur la structure de l'eau adsorbée par la montmorillonite. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. D.* **266**. 851—853. 1963.
- [28] MAMY, J.: I. These: Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau. (Dissertation). 1968.
- [29] MANUILOVA, N. SZ., SZUHANOVA, SZ. M. & VARLAMOV, V. P.: Ucsaszti vodü v processzah vszpucesivaniä bentonitov. Ekszperiment v Techniceszkoj Mineralogii i Petrografii po Materialam 7. Szovescsanija. 1964. 69—73. 1966.
- [30] MCATEE, J. L., JR.: Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. *Am. Mineralogist* **44**. 1230—6. 1959.
- [31] MIHAJLJUK, R. V. & KURILENKO, O. D.: Izucsenie liofilnoszti nekotoryh organiceszkih proizvodnyh bentonitov. Prirodnie Mineralnie Szorbenti AN. USSR. Otd. Himiceszkih i Geologiceszkih Nauk, Tr. Szov. Kiev. 1958. 159—165. 1960.
- [32] MORTLAND, M. M. et al.: Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem.* **67**. 248—258. 1963.
- [33] MORTLAND, M. M.: Urea complexes with montmorillonite: an infrared absorption study. *Clay Minerals* **6**. 143—156. 1966.
- [34] MORTLAND, M. M.: Letter to editor. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**. 578. 1967.
- [35] MORTLAND, M. M.: Protonation of compounds at clay mineral surfaces. 9th Intern. Congr. Soil Sci. Bucharest. *Transact.* **1**. 691—699. 1968.
- [36] NÁRAY-SZABÓ I.: Szervetlen kémia. I. p. 117—125. II. p. 369. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1956—1957.
- [37] NORRISH, K.: The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* (18) 120—134. 1954.
- [38] OVCSARENKO, F. D. & GUBOVICS, N. V.: Vzaimodejsztvie montmorillonita sz alifaticseszкими aminami. Bentonitovüe Glinü Ukrainü AN. USSR. *Szb.* (4) 66—71. 1960.

- [39] ROWELL, D. L.: Effect of electrolyte concentration on the swelling of orientated aggregates of montmorillonite. *Soil Sci.* **96**. 368—374. 1963.
- [40] ROWELL, D. L.: Influence of positive charge on the inter- and intracrystalline swelling of orientated aggregates of Na-montmorillonite in NaCl solutions. *Soil Sci.* **100**. 340—347. 1965.
- [41] RUSSELL, J. D., CRUZ, M. I. & WHITE, J. L.: The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* **16**. 21—24. 1968.
- [42] SCHNITZER, M. & KODAMA, H.: Montmorillonite: effect of pH on its adsorption of soil humic compound. *Science*. **153**. (3731) 70—1. 1966.
- [43] SHIGA, Y.: Studies on the complexes of montmorines with urea and its derivatives I. The influence of exchangeable cations on the interlayer adsorption of urea by montmorines. *Soil Sci. Plant Nutr.* **7**. (3). 119—124. 1961.
- [44] SWOBODA, A. R. & KUNZE, G. W.: Infrared study of pyridine adsorbed on montmorillonite surfaces. *Clays and Clay Min.*, 13th Conf. 277—288 p. Pergamon Press. Oxford. 1965.
- [45] TAHOUN, S. A. & MORTLAND, M. M.: Complexes of montmorillonite with primary, secondary, and tertiary amides: I. Protonation. *Soil Sci.* **102**. 248—254. 1966.
- [46] TAHOUN, S. A. & MORTLAND, M. M.: Complexes of montmorillonite with primary, secondary, and tertiary amides II. Coordination. *Soil Sci.* **102**. 314—21. 1966.
- [47] TAYLOR, M. J.: The gelation of aqueous bentonite dispersions by organic ammonium ions. *J. Appl. Chem.* **15**. 512—518. 1965.
- [48] WADA, K.: Oriented penetration of ionic compounds between the silicate layers of halloysite. *Am. Mineralogist* **44**. 153—165. 1959.
- [49] WEBER, J. B.: Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay. *Am. Mineralogist* **51**. 1657—1670. 1966.
- [50] WEISS, A.: Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. *Angew. Chemie* **73**. 736. 1961.
- [51] WELLS, A. F.: *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford, Clarendon Press. 570, 708 p. 1962.
- [52] YARIV, S., HELLER, L. & SOFER, Z.: Sorption of aniline by montmorillonite. *Israel J. Chem.* **6**. 741—756. 1968.
- [53] Israel 10.946.: Fertilizer containing watersoluble nitrogen compounds. Szabadalom. 1959.
- [54] U. S. P. 3,006.753.: Mixed urea-formaldehyde fertilizers containing vermiculite. Szabadalom. 1958.

Érkezett: 1969. június 26.

Investigation of Montmorillonites Contacting Urea.

I. Investigation of Montmorillonites Contacting Solutions of Urea

O. LIBOR and L. K. GRÁBER

Department of Chemical Technology of the Eötvös Loránd University, Budapest

Summary

Solutions of urea of different concentrations have been brought into contact with Na-, H- and NH₄-montmorillonites produced from bentonite of Istenmezeje. The swelling and intake of urea of the clay minerals have been studied.

According to our investigations the swelling of Na-, NH₄- and H-montmorillonites brought into contact with aqueous solutions of urea was increased by urea solved in water to a different extent depending on the quality of the exchangeable cations located in the crystal lattice. It could be observed, too, that the quantity of the urea solved in water influenced the rheological properties of cation-montmorillonite suspensions depending also on the quality of the exchangeable cations of the lattice.

The role of the exchangeable cations of the montmorillonite lattice with respect to the swelling and the intake capacity of urea must be sought in the hydration capacity of the cations. H⁺- and NH₄⁺-ions have the smallest charge density(charge/radius)

and hydration heat; the number of the water molecules being in a tighter bond with them is also the smallest.

It can be assumed that the smaller degree of the swelling of the H- and NH_4 -montmorillonites and their lower binding capacity of urea can mainly be related to the low relative charge density accompanied by the smaller hydration capacity of the H- and NH_4 -ions.

The significant role of water demonstrating the swelling of montmorillonites contacting aqueous solution of urea is also supported by the results authors arrived at in the case of alcoholic solutions of urea got in connection with montmorillonites. In this case namely — as the hydration of the exchangeable cations of the lattice was not made possible — an inconsiderable swelling of the air-dry montmorillonites occurred, independently of the quality of the cations.

It can be assumed that the possibility of the infiltration of urea into the montmorillonite-lattice is influenced also by the degree of pre-swelling of the air-dry cation-montmorillonite contacting aqueous solutions of urea, owing to the infiltration of water. Most certainly the diffusion of the urea-molecule followed by its infiltration in the lattice is only enabled by the previous swelling of the lattice by water to a satisfactory degree.

The distance of the d_{001} spacing of the Na-montmorillonite lattice used in the experiments containing urea and dried in vacuo over calcium chloride, increased by 5.62 Å compared to the distance of the basal spacing of the Na-montmorillonite dried in the same way. This increase corresponds to the dimension (5.67 Å) of the coordinates „a” and „b” of the elementary cell of the urea crystal. Thus urea incorporated into the Na-montmorillonite crystallized after the exsiccation of the gel in the lattice of Na-montmorillonite and an urea crystal composed by an elementary crystal cell was formed between the basal spacing of the montmorillonite crystal. The axis of this crystal is situated perpendicularly to the c axis of the montmorillonite lattice.

Table 1. Initial composition of experimental solutions. I. Aqueous solutions. (1) Serial number of experiment. (2) Marking of cation-montmorillonite. (3) Initial concentration of urea solution x = The marked experiments are blind tests not containing clay minerals. 69.3 mg Na_2CO_3 were given to sample No 40, 68.4 mg Na_2CO_3 to sample No 41. M_1 = urea g/clay mineral g. M_2 = water g/clay mineral g. Admeasurement in experiments 1 — 38 0.5 g of cation-montmorillonite in each case.

Table 2. Initial composition of experimental solution. II. Alcoholic solutions. (1) Serial number of experiment. (2) Marking of cation-montmorillonite. (3) Ethanol %. (4) Initial concentration of urea solution %. M_1 = urea g/clay mineral g. M_2 = water g/clay mineral g. Admeasurement in experiments 42 — 57 0.5 g of cation-montmorillonite in each case.

Table 3. Initial composition of suspensions of aqueous urea-NaM (1) Serial number of experiment. (2) NaM g. (3) Initial concentration of urea solution g/l. M_1 = urea g/clay mineral g. M_2 = water g/clay mineral g.

Table 4. Swelling of cation-montmorillonites in ethanol after 7 months. (1) Concentration of ethanol %. (2) Initial concentration of urea g/kg solution. (3) Degree of swelling in percentages of the original gel-volume at the ammonium-, sodium-, hydrogen-montmorillonite, respectively the dialysed sodium-montmorillonite.

Table 5. Distribution of urea between the cation-montmorillonite gel and the contacting solution (1) Serial number of experiment. (2) Initial concentration of urea solution g/l. (3) Time of swelling, day. (4) Sign of clay mineral. A) Materials introduced. (5) Cation-montmorillonite, g. (6) Total weight of solution, g. (7) Weight of urea in the solution, g. (8) Weight of water in the solution, g. (9) Water-urea proportion. B) After treatment. (10) Weight of gel, g. (11) Weight of solution, g. (12) Weight of urea in the gel, g. (13) Weight of urea in the solution, g. (14) Weight of water in the gel, g. (15) Weight of water in the solution, g. (16) Weight of cation-montmorillonite in the gel, g. (17) Urea % in the gel. (18) Water % in the gel (19) Cation-montmorillonite % in the gel. (20) Urea % in the solution. (21) Water % in the solution (22) Water: urea proportion in the gel. (23) Water: urea proportion in the solution (24) Note: short-weight in the material balance is caused by the samples taken out for the observations.

Table 6. Changes of the basal plane distance (d_{001}) of montmorillonites swelled in aqueous urea solutions. (1) Sign of cation-montmorillonite. (2) Original d_{001} Å. (3) d_{001} Å swelled in aqueous urea solutions. (4) Change of d_{001} Å.

Table 7. Charge density and hydration heat of cations. (1) Name of ion. (2) Number of tighter jointed water molecules. (3) Hydration heat kcal/g ion. Note: ν = charge of ions, r = ion radius Å. The values indicated in the table are based on data of NÁRAY-SZABÓ [36], BERNAL and FOWLER [4] and LANDOLT and BÖRNSTEIN [25].

Figure 1. Swelling of cation-montmorillonites (y = volume of the swelled gel taking the original volume as 1). The number in brackets figuring after the letter indicating the curve is the serial number of the experiment, see Table 1–3.

Figure 2. Swelling of dialysed and undialysed Na-montmorillonite (y = volume of the swelled gel taking the original volume as 1). The number in brackets figuring after the letter indicating the curve is the serial number of the experiment, see Table 1–3.

Figure 3. Tixotropic time of Na-montmorillonite as a function of the concentration of urea. Vertical axis: number of days, horizontal axis: concentration of urea solution g/l.

Figure 4. Alteration relating to time of the refractive index of solutions contacting cation montmorillonites. (Straight lines figuring in each experiment indicate the initial value of the refractive index of the respective solutions.) Vertical axis: deviation from the initial value of refractive index 10^{-4} . Horizontal axis: number of days. The number in brackets figuring after the letter indicating the curve is the serial number of experiment, see Table 1–3.

Figure 5. Alteration relating to time of the refractive index of solutions contacting Na-montmorillonite. Explanations: see Figure 4.

Figure 6. Alteration relating to time of the refractive index of solutions contacting Na-montmorillonite. (Initial concentration of urea solutions 572.0 g/l, refractive index of this solutions: $n_{20}^{20} = 1.4144$) Explanations: see Figure 4.

Figure 7. X-ray-diffraction diagram of cation-montmorillonites. 1. Original Na-montmorillonite, d_{001} spacing = 12.60 Å. 2. Original NH_4 -montmorillonite, d_{001} spacing = 13.86 Å. 3. Original H-montmorillonite, d_{001} spacing = 14.04 Å. 4. Experiment No. 23. H-montmorillonite, previously swelled in 10% urea solution, d_{001} spacing = 13.51 Å. 5. Experiment No. 7. Na-montmorillonite, previously swelled in 10% urea solution, d_{001} spacing = 18.22 Å. Basis reflection is calculated according to the peak of basal spacing.

Untersuchung über mit Harnstoff in Berührung getretenen Montmorillonite

I. Untersuchung über mit Harnstofflösungen in Berührung getretenen Montmorillonite

O. LIBOR und L. K. GRÁBER

Lehrstuhl für Chemische Technologie der Eötvös Loránd Universität, Budapest

Zusammenfassung

Es wurden Harnstofflösungen verschiedener Konzentration mit aus von Istenmezeje stammenden Bentoniten hergestellten Na-, H- und NH_4 -Montmorilloniten in Berührung gebracht und die Quellung, bzw. die Harnstoffaufnahme des Tonminerals geprüft.

Nach unseren Untersuchungen wurde die Quellung der mit Harnstofflösungen in Berührung gebrachten Na-, NH_4 - und H-Montmorilloniten durch den im Wasser gelösten Harnstoff, von der Qualität der im Kristallgitter befindlichen austauschbaren Kationen abhängig, in verschiedenem Masse vergrößert. Es konnte auch beobachtet werden, dass die Menge des im Wasser gelösten Harnstoffes auf die rheologischen Eigenschaften der Kationsuspensionen ebenfalls in Abhängigkeit von der Qualität der austauschbaren Kationen des Gitters Wirkung ausübte.

Die Rolle der austauschbaren Kationen des Montmorillonitgitters, in Hinsicht auf die Quellung, sowie auf die Harnstoffbindungsfähigkeit des Gitters, muss auch in der Hydratationsfähigkeit der Kationen gesucht werden. Die Ladungsdichte (Ladung/Ionradius), die Hydratationswärme, bzw. die Zahl der durch sie enger gebundenen Wassermolekel, ist im Falle der H^- und NH_4^+ -Ionen am kleinsten.

Es kann daher angenommen werden, dass die auch von den Verfassern beobachtete Quellung, sowie Harnstoffbindungsfähigkeit der H^- und NH_4 -Montmorillonite grösstenteils mit der kleinen relativen Ladungsdichte verbundenen geringeren Hydratationsfähigkeit der H^- und NH_4 -Ionen im Zusammenhang steht.

Die bedeutende Rolle des Wassers hinsichtlich der Quellung von mit wässriger

Harnstofflösung in Berührung getretenen Montmorilloniten wird auch von den Ergebnissen bestätigt, die wir im Falle vom mit Montmorilloniten in Berührung gebrachten alkoholischen Harnstofflösungen erhielten. Da die Hydratation der austauschbaren Kationen des Gitters nicht ermöglicht wurde, ergab sich hier nämlich, unabhängig von der Qualität der Kationen, eine ganz geringe Quellung der lufttrockenen Montmorillonite.

Es kann also angenommen werden, dass in Hinsicht auf die Möglichkeit des Eintretens des Harnstoffes in das Molekülgitter auch das eine Rolle spielt, in welchem Masse das mit der wässrigen Harnstofflösung in Berührung getretene lufttrockene Kation-Montmorillonit infolge des Einbaues des Wassers vorgequellt werden kann. Wahrscheinlich wird die Diffusion des Harnstoffmoleküls in das Gitter, gefolgt von seinem Einbau in das Kristallgitter nur durch das mit Wasser in entsprechendem Masse vorgequellte Gitter ermöglicht.

Der Schichtabstand der d_{001} Basisfläche des in unseren Versuchen verwendeten, in Vakuum über Kalziumchlorid getrockneten und Harnstoff enthaltenden Na-Montmorillonitgitters nahm im Vergleich zu der Basisflächenentfernung des identisch getrockneten Na-Montmorillonits um 5,62 Å zu. Diese Vergrößerung entspricht der Größe der „a“ und „b“ Koordinate der Elementarzelle des Harnstoffkristalls (5,67 Å). Der in das Na-Montmorillonit eingebaute Harnstoff kristallisierte also nach dem Trocknen des Gels im Gitter des Na-Montmorillonits aus und es kam zwischen der Basisfläche des Montmorillonitkristalls ein aus einer elementaren Kristallzelle bestehender Harnstoffkristall zustande. Dieser liegt mit seiner Achse vertikal zur Achse c des Montmorillonitgitters.

Tab. 1. Ausgangszusammensetzung der experimentellen Suspensionen. I. Wässrige Lösungen. (1) Versuchsnummer. (2) Bezeichnung des Kation-Montmorillonits. (3) Ausgangskonzentration der Harnstofflösung. Es wurde der Probe Nr. 40 69,3 mg, der Probe Nr. 41 68,4 mg Na_2CO_3 zugegeben. M_1 = Harnstoff g/Tonmineral g. M_2 = Wasser g/Tonmineral g. Einwaage bei Versuchen Nr. 1—38 je 0,5 g Kation-Montmorillonit. x = die bezeichneten Versuche sind Blindproben, die keine Tonminerale enthalten.

Tab. 2. Ausgangszusammensetzung der experimentellen Suspensionen. II. Alkoholhaltige Lösungen. (1) Versuchsnummer. (2) Bezeichnung des Kation-Montmorillonits. (3) Äthylalkohol %. (4) Ausgangskonzentration der Harnstofflösung %. M_1 = Harnstoff g/Tonmineral g. M_2 = Wasser g/Tonmineral g. Einwaage bei Versuchen Nr. 42—57 je 0,5 g Kation-Montmorillonit.

Tab. 3. Ausgangszusammensetzung der wässrigen Harnstoff — NaM Suspensionen. (1) Versuchsnummer. (2) NaM g. (3) Ausgangskonzentration der Harnstofflösung g/l. M_1 = Harnstoff g/Tonmineral g. M_2 = Wasser g/Tonmineral g.

Tab. 4. Quellung von Kation-Montmorilloniten in Äthylalkohol nach 7 Monaten. (1) Konzentration des Äthylalkohols %. (2) Ausgangskonzentration des Harnstoffes g/kg Lösung. (3) Ausmass der Quellung im % des ursprünglichen Gelvolumens g/l bei Ammonium-, Natrium-, Wasserstoff-Montmorillonit, bzw. bei dem dialysierten Natrium-Montmorillonit.

Tab. 5. Verteilung des Harnstoffes zwischen dem Kation-Montmorillonit-Gel und der mit ihm in Berührung getretenen Lösung (1) Versuchsnummer. (2) Ausgangskonzentration der Harnstofflösung g/l. (3) Zeit der Quellung in Tagen. (4) Zeichen des Tonminerals. A) Eingeführte Materialien. (5) Kation-Montmorillonit, g. (6) Gesamtgewicht der Lösung, g. (7) Gewicht des Harnstoffes in der Lösung, g. (8) Gewicht des Wassers in der Lösung, g. (9) Wasser: Harnstoff Verhältnis. B) Nach der Bearbeitung. (10) Gewicht des Gels, g. (11) Gewicht der Lösung, g. (12) Gewicht des Harnstoffes im Gel, g. (13) Gewicht des Harnstoffes in der Lösung, g. (14) Gewicht des Wassers im Gel, g. (15) Gewicht des Wassers in der Lösung, g. (16) Gewicht des Kation-Montmorillonits im Gel, g. (17) Harnstoff % im Gel. (18) Wasser % im Gel. (19) Kation-Montmorillonit % im Gel. (20) Harnstoff % in der Lösung. (21) Wasser % in der Lösung. (22) Wasser: Harnstoff Verhältnis im Gel. (23) Wasser: Harnstoff Verhältnis in der Lösung. (24) Bemerkung: Die in der Stoffbilanz wahrnehmbaren Mängel können den bei den einzelnen Beobachtungen entnommen Proben zugeschrieben werden.

Tab. 6. Änderungen des Schichtabstandes (d_{001}) der in wässrigen Harnstofflösungen gequellten Montmorillonite. (1) Zeichen des Kation-Montmorillonits. (2) Ursprüngliches d_{001} , Å. (3) In wässriger Harnstofflösung gequelltes d_{001} , Å. (4) d_{001} Änderung, Å.

Tab. 7. Ladungsdichte und Hydratationswärme der Kationen. (1) Ion. (2) Zahl der enger gebundenen Wassermolekel. (3) Hydratationswärme kcal/g Ion. Bemerkung: ν = Ladung der Ionen. r = Ionenradius Å. Die in der Tabelle angeführten Werte sind nach den Daten von NÁRAY-SZABÓ[36], BERNAL und FOWLER[4] und LANDOLT und BÖRNSTEIN[25]

Abb. 1. Quellung von Kation-Montmorilloniten (η = Volumen des gequellten

Gels, wobei das Ursprungsvolumen des Gels = 1 ist). Nach dem die Kurve bezeichnenden Buchstaben in Klammern gesetzte Zahl ist die Versuchsnummer, siehe Tabelle 1–3.

Abb. 2. Quellung von dialysierten, sowie nicht-dialysierten Montmorilloniten (y = Volumen des gequellten Gels, wobei das Ursprungsvolumen des Gels = 1 ist). Nach dem die Kurve bezeichnenden Buchstaben in Klammern gesetzte Zahl ist die Versuchsnummer, siehe Tabelle 1–3.

Abb. 3. Zeit der Tixotropisierung des Na-montmorillonits in Abhängigkeit der Harnstoffkonzentration. Abszisse: Zahl der Tage, Ordinate: Konzentration der Harnstofflösung g/l.

Abb. 4. Zeitliche Änderung des Brechungsindex von mit Kation-Montmorilloniten in Berührung stehenden Lösungen. (Die geraden Linien in den Versuchen bedeuten den Ausgangswert des Brechungsindex der einzelnen Lösungen.) Abszisse: Abweichung von dem Ausgangswert des Brechungsindex. 10^{-4} . Ordinate: Zahl der Tage. Nach dem die Kurve bezeichnenden Buchstaben in Klammern gesetzte Zahl ist die Versuchsnummer (s. Tabelle 1–3).

Abb. 5. Zeitliche Änderung des Brechungsindex von mit Na-Montmorillonit in Berührung stehenden Harnstofflösungen. Die Bezeichnungen siehe Abbildung 4.

Abb. 6. Zeitliche Veränderung des Brechungsindex von mit Na-Montmorillonit in Berührung stehenden Harnstofflösungen. (Ausgangskonzentration der Harnstofflösungen 572,0 g/l. Brechungsindex dieser Lösung $n_{20}^{\circ} = 1,4144$.) Die Bezeichnungen siehe Abbildung 4.

Abb. 7. Röntgendiffraktionsbild von Kation-Montmorilloniten. 1. Ursprüngliches Na-Montmorillonit Peaks $d_{001} = 12,60$ Å. 2. Ursprüngliches NH_4 -Montmorillonit, $d_{001} = 13,86$ Å. 3. Ursprüngliches H-Montmorillonit, $d_{001} = 14,04$ Å. 4. H-Montmorillonit Versuch Nr. 23, in 10%-iger Harnstofflösung vorgequellt, $d_{001} = 13,51$ Å. 5. Na-Montmorillonit Versuch Nr. 7, in 10%-iger Harnstofflösung vorgequellt, $d_{001} = 18,22$ Å (Basisreflexion aufgrund des Höchstwertes der Kurve berechnet).

Исследование монтмориллонитов, обработанных мочевиной

I. Исследование монтмориллонитов, обработанных растворами мочевины

О. ЛИБОР и Л. К. ГРАБЕР

Кафедра Химической Технологии Университета имени
Eötvös Lóránd, Budapest

Резюме

Растворами мочевины различной концентрации обращались Na-, H- и NH_4 -монтмориллониты, полученные из бентонита Иштенмезее, а затем изучалось их набухание и содержание мочевины.

По данным наших исследований, водный раствор мочевины в различной мере увеличивал набухание Na-, NH_4 — и H-монтмориллонитов в зависимости от качества катионов, находящихся в кристаллической решетке. Показали также, что количество мочевины, растворенной в воде, оказывало влияние на реологические свойства суспензий монтмориллонитов в зависимости от качества обменных катионов.

Роль обменных катионов решетки монтмориллонита в набухании решетки и в способности ее связывать мочевины заключается в гидротации катионов. Плотность заряда (заряд/радиус иона), теплота гидротации ионов H- и NH_4^+ и число молекул воды тесно связанных с ними являются самыми незначительными.

Значит, наблюдаемое нами умеренное набухание H- и NH_4 -монтмориллонитов и способность их связывать мочевины связаны главным образом со слабой гидротацией в сочетании с низкой степенью относительной плотности зарядов ионов H- и NH_4 .

Значительная роль воды в набухании монтмориллонитов, обработанных водными растворами мочевины, подтверждается и теми результатами, которые были получены при обработке спиртовыми растворами мочевины. В последнем случае, в следствии невозможности гидротации обменных катионов решетки, независимо от качества катионов наблюдалось весьма незначительное набухание воздушносухих монтмориллонитов.

Возможность проникновения мочевины в решетку молекул зависит, по всей вероятности, от степени предварительного набухания воздушносухого монтмориллонита, насыщенного катионами при обработке его водным раствором мочевины. Вероятно диф-

фузия, а затем встроение в молекулярную решетку молекулы мочевины становится возможным только при определенной степени предварительного набухания решетки.

Расстояние базиса d_{001} решетки, использованного нами в опытах Na-монтмориллонита, содержащего мочевины и высушенного в вакууме над хлористым кальцием, увеличилось на 5,62 Å по сравнению с расстоянием базиса Na-монтмориллонита, высушенного подобным образом. Это увеличение совпадает с размерами координат «а» и «б» элементарной ячейки кристалла мочевины (5,67 Å). Значит мочевина, вошедшая в решетку Na-монтмориллонита, после высушивания геля выкристаллизовалась в решетке данного монтмориллонита и между базисными гранями кристалла монтмориллонита образовался кристалл мочевины из одной элементарной кристаллической ячейки. Его ось располагается перпендикулярно оси «с» решетки монтмориллонита.

Табл. 1. Начальный состав экспериментальных суспензий. I. Водные растворы. (1) Номер опыта. (2) Обозначение катионно-монтмориллонита. (3) Начальная концентрация раствора мочевины. Навеска катионно-монтмориллонита в опытах № 1—38: 0,5 г. Опыты, обозначаемые через х, являются контрольными измерениями без глинистого минерала. К пробам № 40 и 41 мы прибавили 69,3 и 68,4 мг углекислого натрия соответственно. M_1 = г мочевины/г глинистого минерала. M_2 = г воды/г глинистого минерала.

Табл. 2. Начальный состав экспериментальных суспензий. II. Спиртовые растворы. (1) Номер опыта. (2) Обозначение катионно-монтмориллонита. (3) Процент этилового спирта. (4) Начальная концентрация раствора мочевины, %. M_1 = г мочевины/г глинистого минерала. M_2 = г воды/г глинистого минерала. Навеска катионно-монтмориллонита в опытах № 42—57 составляет 0,5 г.

Табл. 3. Начальный состав суспензий мочевины — Na-монтмориллонита в воде. (1) Номер опыта. (2) г Na-монтмориллонита. (3) Начальная концентрация раствора мочевины г/л. M_1 = г мочевины/г глинистого минерала. M_2 = г воды/г глинистого минерала.

Табл. 4. Набухание катионно-монтмориллонита в этиловом спирте спустя 7 месяцев. (1) Концентрация этилового спирта, %. (2) Начальная концентрация мочевины г/кг раствора. (3) Величина набухания NH_4^+ , Na-, H-монтмориллонитов, а также диализированного Na-монтмориллонита, в %-ах исходного объема геля.

Табл. 5. Распределение мочевины между гелем катионно-монтмориллонита и соприкасающимся с ним раствором. (1) Номер опыта. (2) Начальная концентрация раствора мочевины г/л. (3) Время набухания в сутках. (4) Знак глинистого минерала. А) Внесенные вещества. (5) Катионно-монтмориллонит, г. (6) Суммарный вес раствора, г. (7) Вес мочевины в растворе, г. (8) Вес воды в растворе, г. (9) Соотношение воды к мочеvine. В) После обработки. (10) Вес геля, г. (11) Вес раствора, г. (12) Вес мочевины в гели, г. (13) Вес мочевины в растворе, г. (14) Вес воды в гели, г. (15) Вес воды в растворе, г. (16) Вес катионно-монтмориллонита в гели, г. (17) % мочевины в гели. (18) % воды в гели. (19) % катионно-монтмориллонита в гели. (20) % мочевины в растворе. (21) % воды в растворе. (22) Соотношение воды к мочеvine в гели. (23) Соотношение воды к мочеvine в растворе. (24) Примечание: дефицит весового баланса объясняется пробями вынесенными при отдельных измерениях.

Табл. 6. Изменения расстояния базисной грани d_{001} монтмориллонитов, обработанных водным раствором мочевины. (1) Знак катионно-монтмориллонита. (2) Исходное d_{001} Å. (3) d_{001} Å после набухания. (4) Изменение d_{001} Å.

Табл. 7. Плоскости заряда и теплота гидратации катионов. (1) Название иона. (2) Число молекул воды, находящихся в более тесной связи. (3) Теплота гидратации ккал/г ион. (4) Примечание. z = заряд ионов. r = радиус иона, Å. Приведенные значения взяты из литературы: [4], [36], [4].

Рис. 1. Набухание катионно-монтмориллонитов. (у = соотношение объема геля после набухания к исходному его объему) Цифра в скобках за обозначающей кривую буквой соответствует номер опыта в таблицах 1—3. На абсциссе нанесено число суток.

Рис. 2. Набухание Na-монтмориллонита с диализом и без него. (у = соотношение объема геля после набухания к исходному его объему) Цифра в скобках за обозначающей кривую буквой соответствует номеру опыта в таблицах 1—3. На абсциссе нанесено число суток.

Рис. 3. Время превращения Na-монтмориллонита в тиксотропное состояние в зависимости от концентрации мочевины. Ордината: число суток, абсцисса: концентрация раствора мочевины г/л.

Рис. 4. Изменение во времени показателя преломления растворов, соприкасающихся с катионно-монтмориллонитами. (Параллельные абсциссы прямые для отдельных экспериментов показывают исходные значения показателя преломления соответствующих растворов.) Ордината: отклонение от исходного значения показателя преломления, умноженное на 10^{-4} . Абсцисса: число суток. Цифра в скобках за обозначающей кривую буквой соответствует номеру опыта в таблицах 1—3.

Рис. 5. Изменение во времени показателя преломления растворов мочевины, соприкасающихся с Na-монтмориллонитом. Обозначения см. рис. 4.

Рис. 6. Изменение во времени показателя преломления растворов мочевины, соприкасающихся с Na-монтмориллонитом. (Исходная концентрация раствора мочевины 572,0 г/л, показатель преломления этого раствора $n_{20}^{20} = 1,4144$.) Обозначения см. рис. 4.

Рис. 7. Картина рентгеновской дифракции катионно-монтмориллонитов. 1. Исходный Na-монтмориллонит, базисная грань $d_{001} = 12,60 \text{ \AA}$, на основе высоты пика рефлексии базиса. 2. Исходный NH_4 -монтмориллонит, $d_{001} = 13,86 \text{ \AA}$. 3. Исходный H-монтмориллонит, $d_{001} = 14,04 \text{ \AA}$. 4. Опыт № 23 H-монтмориллонит, с предварительным набуханием в 10%-ном растворе мочевины, $d_{001} = 13,51 \text{ \AA}$. 5. Опыт № 7 Na-монтмориллонит, с предварительным набуханием в 10%-ном растворе мочевины, $d_{001} = 18,22 \text{ \AA}$.